

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090323 A1

(51) 国際特許分類⁷: **C07D 301/12**, 301/14, 303/04,
B01J 29/89, C01B 39/48, C07B 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005597

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 18 日 (18.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-082144 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 石野 勝 (ISHINO, Masaru) [JP/JP]; 〒2990245 千葉県袖ヶ浦市蔵波台 2-18-9 Chiba (JP). 阿部川 弘明 (ABEKAWA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒5600021 大阪府豊中市本町 9-6-5-2306 Osaka (JP).

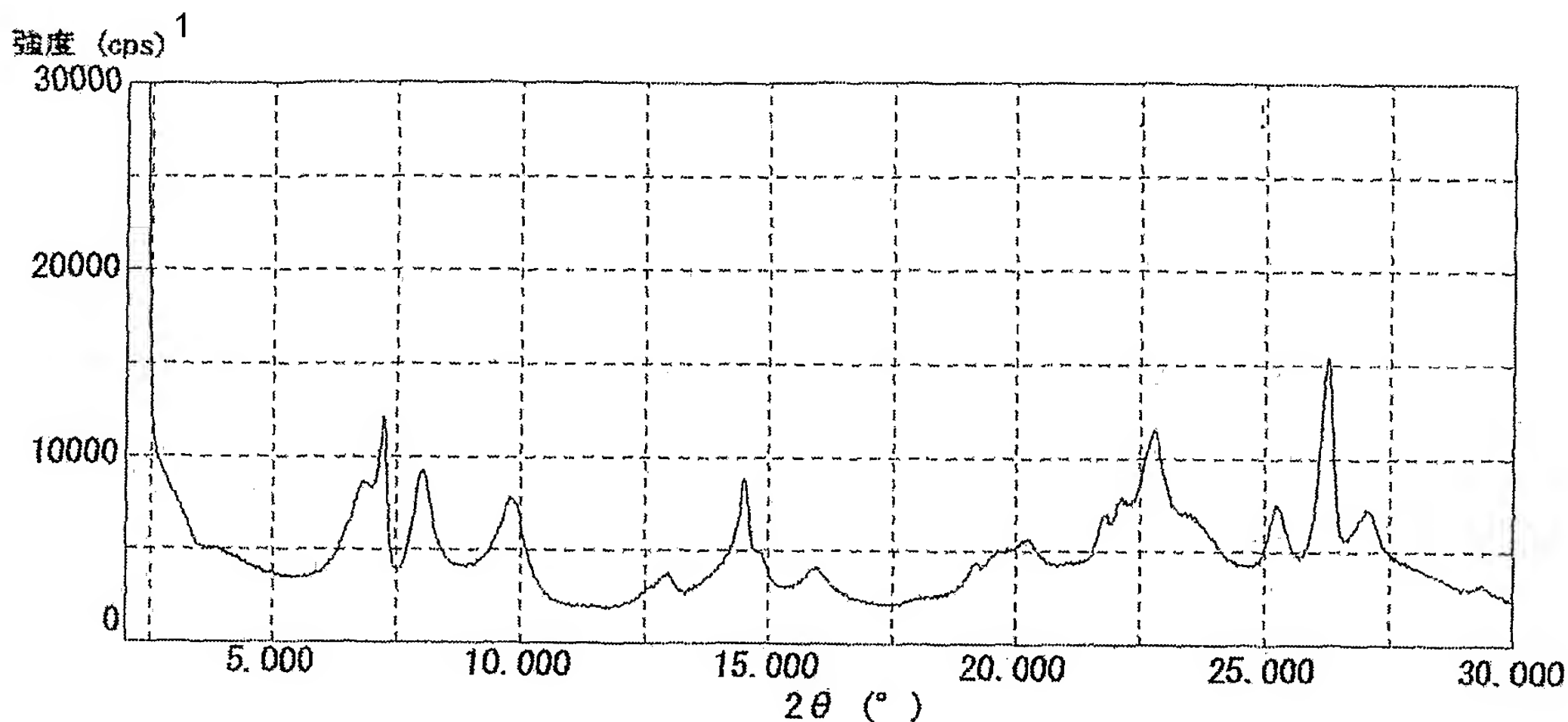
(74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE

(54) 発明の名称: プロピレンオキサイドの製造方法



1... INTENSITY (cps)

(57) Abstract: A method for producing propylene oxide, characterized in that it comprises reacting a peroxide and propylene in the presence of a titanosilicate catalyst which has the X-ray diffraction pattern described below and is represented by the formula: $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ [wherein x represents a value of 0.0001 to 0.1], X-ray diffraction pattern (interplanar spacing of lattice d/Å) 13.2 ± 0.6 12.3 ± 0.3 11.0 ± 0.3 9.0 ± 0.3 6.8 ± 0.3 3.9 ± 0.2 3.5 ± 0.1 3.4 ± 0.1

[続葉有]

WO 2005/090323 A1



SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、下記に示す値のX線回折パターンを有し、かつ式 $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ (式中 x は $0.0001 \sim 0.1$ の数値を表す。) で表されるチタノシリケート触媒の存在下に過酸化物とプロピレンを反応させることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法に関する。 X線回折パターン (格子面間隔 $d/\text{\AA}$) 13.2 ± 0.6 12.3 ± 0.3 11.0 ± 0.3 9.0 ± 0.3 6.8 ± 0.3 3.9 ± 0.2 3.5 ± 0.1 3.4 ± 0.1

明 細 書

プロピレンオキシドの製造方法

技術分野

本発明は、プロピレンオキシドの製造方法に関するものである。

5

背景技術

特開 2 0 0 3 - 3 2 7 5 8 1 号公報には、T i (チタン) - M W W 触媒の存在下に過酸化物をプロピレンと反応させプロピレンオキシドを製造する技術が開示されている。しかしながら、当該触媒は、その調製工程が長く複雑であるため、触媒コストの観点から不十分であるという問題点を有していた。

10

発明の開示

図面の簡単な説明

図 1 実施例 1 で用いた T i (チタン) - M W W 前駆体触媒の X 線回折パターンを示すチャートである。

15

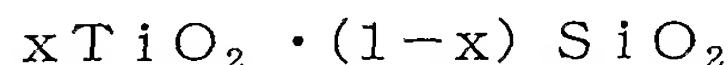
図 2 比較例 1 で用いた T i (チタン) - M W W 触媒の X 線回折パターンを示すチャートである。

図 1 および図 2 の横軸は、回折角 $2\theta (^{\circ})$ であり、縦軸は、強度 (c p s : count per second) である。

20

本発明によれば、より複雑な工程を必要とせず、安価に調製できるという優れた特徴を有するプロピレンオキシド製造用触媒を用いてプロピレンオキシドをすることができる。

すなわち、本発明は、下記に示す値の X 線回折パターンを有し、かつ式



(式中 x は 0. 0 0 0 1 ~ 0. 1 の数値を表す。) で表されるチタノシリケート触媒の存在下に過酸化物とプロピレンを反応させることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法に関するものである。

25

X 線回折パターン

(格子面間隔 $d / \text{\AA}$)

1 3. 2 \pm 0. 6

- 1 2. 3 ± 0. 3
 1 1. 0 ± 0. 3
 9. 0 ± 0. 3
 6. 8 ± 0. 3
 5 3. 9 ± 0. 2
 3. 5 ± 0. 1
 3. 4 ± 0. 1

発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明において用いられる触媒の上記X線回折パターンは、銅K-α放射線を使用した一般的なX線回折装置を用いて測定することができる。

本発明の触媒は、上記の全てのX線回折パターンを有するものである。本発明においては、通常、上記格子面間隔においてX線回折ピーク強度が極大値を示すが、不純物や混合物のX線回折ピークと本発明の触媒のX線回折ピークが重なった場合は、ショルダーピークとして検

- 15 出される場合もある。

上記のX線回折パターンのうち、 $d = 13.2 \pm 0.6 \text{ \AA}$ のピークは本発明の触媒に特徴的なものである。 $d = 13.2 \pm 0.6 \text{ \AA}$ のピークは、一般的なX線回折装置で用いられる銅K-α放射線を用いた場合、 2θ (θ はBragg角) = 6.7° 付近にピークを持つが、このピークは、例えば触媒、158, vol 43, (2001)に記載されているように、002
 20 面由来のピークであり、MWW型層状前駆体の層構造による特有のものであることが知られている。

本発明の触媒は、式 $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$

- (式中xは0.0001~0.1の数値を表す。)で表されるチタノシリケートであり、その製造方法としては、例えばTi-MWWゼオライトの層状前駆体として、Chemistry
 25 Letters, 774-775, (2000)や公開特許公報2003-32745号、あるいはChemical Communication, 1026-1027, (2002)等に記載されている方法が知られている。すなわち、第一の方法は、一般に水熱合成法と呼ばれる方法である。構造規定剤、チタン含有化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱してTi-MWW前駆体を得る。一般的にTi-MWW前駆体は細孔

内の構造規定剤を除去した後、触媒として使用される。

- 第二の方法は、一般に構造転換法あるいはポスト法と呼ばれる方法である。構造規定剤、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱してB（ホウ素）MWW前駆体を得、好ましくはMWW前駆体は細孔内の構造規定剤を除去した後、焼成してB（ホウ素）
5 -MWWを得る。得られたB（ホウ素）-MWWを酸により脱ホウ素した後、構造規定剤、チタン含有化合物、水を加えた混合物を加熱してTi-MWW前駆体を得ることもできる。一般的にTi-MWW前駆体は細孔内の構造規定剤を除去し、乾燥した後、触媒として使用される。

構造規定剤としては、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン等があげられる。

- チタン含有化合物としては、テトラ-n-ブチルオルソチタネート等のテトラアルキルオルソ
10 チタネートや、ハロゲン化チタン等があげられる。硼素含有化合物としては、ホウ酸等があげられる。ケイ素含有化合物としては、テトラ-エチルオルソシリケート等のテトラアルキルオルソシリケートやヒュームドシリカ等があげられる。

- 構造規定剤、チタン含有化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱温度は、通常100℃～200℃で行われる。混合液の加熱の昇温速度は、通常0.
15 01℃/分～2℃/分である。加熱時間は、通常2時間～240時間程度で行われる。加熱方法は、混合物の自圧下に実施される水熱合成法が一般に知られている。水熱合成法は、バッチ方式が多く用いられるが、流通方式でも構わない。

- また、創立45周年記念大阪大会特別講演招待講演第33回石油・石油化学討論会講演要旨、
77, (2003)に記載されているように、構造規定剤、チタン含有化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物に、MWWゼオライトを種結晶として加えたり、
20 弗酸を加えることもできる。

Ti-MWW前駆体は細孔内の構造規定剤の除去方法としては、硝酸、硫酸等の酸で処理する方法が知られている。Ti-MWW前駆体は、酸で処理した後、ろ過等により、酸と分離し、必要に応じて、水洗し、乾燥して触媒として使用される。

- 25 乾燥温度は一般的に20℃以上200℃未満である。乾燥温度が高すぎると、より加熱の為にエネルギーコストが必要になる。乾燥温度が低すぎると乾燥に時間が掛かり、生産効率が下がるため、コストがかかる。

乾燥方法には、乾燥器で加熱する方法、加熱したガスを送風して乾燥させる方法、スプレードライヤーを用いて1～1000μm程度の粒子に成型しながら乾燥する方法等が知られて

いる。スプレードライヤーを用いる場合、熱風の入口温度が200℃を超えることがあるが、これは液を蒸発させるために必要な熱であり、熱風の出口温度が200℃未満であれば、本発明の効果を損なうものではない。

5 スプレードライヤーを用いる乾燥方法は、スラリー反応装置や流動層反応装置に該触媒を用いる場合に、乾燥と同時に成型できるため好ましい。

 本発明の触媒の調製方法の特長は、結晶化の為に十分な焼成が不要な点にある。触媒としてTi-MWWを用いる場合は、Ti-MWW前駆体を乾燥後、結晶化の為に十分な焼成が必要であるが、本発明においては必ずしも焼成は必要ではないし、たとえ焼成を行ったとしても結晶化に十分な焼成を行う必要は無い。十分な焼成を行う為には、その分のコストが必要となり、
10 本発明の効果を損ねる。即ち本発明の触媒は、焼成を十分に行わないことによりTi-MWWに比べて安価に製造することができる。

 乾燥時の温度を200℃より高くし、さらにその高い温度を長時間保持することにより、ゼオライトの科学と工学（講談社サイエンティフィク、10、（2000））に記載されているように、層間が脱水縮合されMWW構造が形成される、すなわちMWW構造への結晶化が起こることが知られている。この操作は、焼成と呼ばれており、乾燥とは区別されている。焼成によりMWW構造への結晶化が起こったことは、X線回折パターンを測定することにより確認できる。即ち、銅K- α 放射線を用いた場合、図2に示すようなX線回折パターンが得られることにより確認できる。得られるX線回折パターンでは、格子面間隔 $d = 13.2 \pm 0.6 \text{ \AA}$ に由来する $2\theta = 6.7^\circ$ 近傍のピークが消失していることが確認できる。これは、Ti-MWW前
15 駆体層間の面間隔が脱水縮合により小さくなり、格子面間隔 $d = 12.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$ に由来する $2\theta = 7.2^\circ$ 近傍のピークと重なるためである。

 焼成は、MWW前駆体からMWW構造への結晶化はこの焼成が最も簡便な方法として知られている。即ち、MWW前駆体を十分に焼成することにより、MWW前駆体の層間が脱水縮合されて結晶化が進み、MWW構造が形成される。公開特許公報2003-32745号には、焼
25 成温度は、好ましくは200℃～700℃、最も好ましくは400℃～600℃であると記載されている。焼成時間は、一般に1時間から100時間程度である。焼成温度を低くすると単位時間あたりのエネルギーが少なくて済むが、長い焼成時間が必要となり、生産効率が下がるため、その分コストが必要となる。焼成温度を高くすると必要なエネルギーが多くなり、その分コストが必要となる。

本発明の触媒は、MWW前駆体からMWW構造への結晶化が不必要であるため、触媒製造時の十分な焼成は不必要である。特に本発明の触媒は、焼成操作を有しない触媒製造工程により最適に製造される。即ち、焼成操作を用いないことにより、触媒製造コストがより安価になる。

- 本発明の触媒は、例えば触媒、158, vol 43, (2001)に記載されているように、
5 触媒の調製条件により、得られるX線回折パターンのピーク強度が大きく異なり、シャープで強い強度のピークが得られる場合もあるが、本発明の図1のような、MWW構造と比較して弱くブロードなピークしか得られない場合もあることが知られている。しかし、驚くべきことに、本発明の触媒は、弱くブロードなピークしか得られない場合においても、高い触媒活性を維持することができる。
- 10 本発明の触媒は、過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する際に用いる触媒である。

過酸化物としては、過酸化水素等の無機過酸化物及びクメンパイドロパーオキサイド等の有機過酸化物を用いることができる。これらのうちでは、原料の入手が容易な過酸化水素が好ましい。

- 15 本発明の触媒の存在下、過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを得るプロピレンオキサイドの製造方法について説明する。

- 本発明は、溶媒の存在下に反応を行うこともできる。使用される溶媒としては水溶媒、有機溶媒、超臨界流体等があげられる。有機溶媒としては、*t*-ブタノール等のアルコール、アセトン等のケトン化合物、メチルー*t*-ブチルエーテル等のエーテル化合物、酢酸エチル等のエステル化合物、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、トルエン、クメン等芳香族炭化水素、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素等、種々の有機化合物があげられる。超臨界流体としては、二酸化炭素があげられる。好ましい溶媒としては、アルコール溶媒があげられ、好ましいアルコール溶媒としては*t*-ブタノールがあげられる。
- 20

- 25 本発明に用いられる触媒は、水素を除く元素の数が4以上の大きな分子を持つ化合物を溶媒に用いた場合に、*Ti*-MWW触媒に比べて特に高い活性を得ることができる。

本発明に用いられる過酸化水素の供給方法としては、予め製造した過酸化水素溶液を供給する方法、あるいは反応系内で過酸化水素を合成して供給する方法があげられる。反応系内で過酸化水素を合成する方法としては、水素および酸素から、系内でPd、Au等の過酸化水素を

合成する遷移金属触媒を本発明による触媒に担持或いは混合して使用することにより、過酸化水素を合成する方法があげられる。

本発明に用いられるクメンパイドロパーオキシサイドの供給方法としては、クメンを酸素で酸化して得たクメンパイドロパーオキシサイドを供給方法する方法があげられる。

- 5 本発明によるプロピレンのエポキシ化反応は、反応温度は通常0℃ないし150℃、反応圧力は通常0.1MPaから20MPaで行われる。

反応方法としては、固定床流通反応方式あるいはスラリー反応方式があげられる。

実施例

- 10 次に本発明を実施例により説明する。

実施例1

- 本発明を実施例により説明する。即ち、室温、Air雰囲気下、オートクレーブにピペリジン9.1kg、純水25.6kg、ホウ酸6.2kg、TBOT（テトラ-n-ブチルオルソチタネート）0.54kg、ヒュームドシリカ（cab-o-sil M7D）4.5kgからなるゲルを攪拌しながら調製し、1.5時間熟成させた後、密閉した。さらに攪拌しながら10時間かけて昇温した後、170℃で168時間保持することで、水熱合成を行い、懸濁溶液を得た。得られた懸濁溶液をろ過した後、ろ液がpH10付近になるまで水洗した。つぎにろ塊を50℃で乾燥し、未だ水を含んだ状態の白色粉末を得た。得られた粉末350gに13重量%の硝酸3.5Lを加え、20時間リフラックスさせた。次いで、ろ過し、中性付近まで水洗し、50℃で十分乾燥して98gの白色粉末を得た。この白色粉末を銅K-アルファ放射線を使用したX線回折装置を用いてX線回折パターンを測定した結果、図1に示すX線回折パターンが得られた。得られた白色粉末は、焼成により図2に示すようなTi-MWWに変化したため、Ti（チタン）-MWW前駆体であることが確認された。

	2θ/°	格子面間隔d/Å
25	6.82	13.0
	7.23	12.2
	7.97	11.1
	9.78	9.0
	12.9	6.8

2 2. 7 3. 9

2 5. 2 3. 5

2 6. 2 3. 4

- 5 このTi（チタン）-MWW前駆体触媒を用いて反応を行った。すなわち、36% H_2O_2 水溶液とt-ブタノールと純水をよく混合し、 H_2O_2 ：5重量%、水：47.5重量%、t-ブタノール：47.5重量%溶液を調製した。調製した溶液12gと粉碎したTi（チタン）-MWW前駆体触媒0.010gを50mlステンレスオートクレーブに充填した。次にオートクレーブを氷浴上に移し、液化プロピレン10gを充填した。さらに窒素で2MPa-Gまで昇圧した。オートクレーブを内温40℃になるようにアルミニウム製ブロックバスに入れ、内温がおよそ35℃まで上昇する5分後を反応開始とした。反応開始1h後、オートクレーブを湯浴から取り出し、サンプリングを行った。サンプリング開始時の圧力は2.6MPa-Gであった。分析はガスクロマトグラフィを用いて行なった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、 $0.781\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

15

実施例2

- 約36% H_2O_2 水溶液とアセトニトリルと純水をよく混合し、 H_2O_2 ：5重量%、水：47.5重量%、アセトニトリル：47.5重量%に調製した溶液を用いた以外、実施例1で
20 使用した触媒を用い、実施例1と同様に反応を行った。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、 $0.319\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

比較例1

- 実施例1で用いたTi（チタン）-MWW前駆体を530℃で6時間焼成し、Ti（チタン）-MWW触媒粉末を得た。得られた粉末がMWW構造を持つことは、実施例1と同様にX線回
25 折装置を用いてX線回折パターンを測定することにより確認した（図2）。

2 θ /° 格子面間隔d/Å

7. 2 4 1 2. 2

8. 0 2 1 1. 0

	9. 9 4	8. 9
	1 2. 9	6. 8
	2 2. 8	3. 9
	2 5. 2	3. 5
5	2 6. 2	3. 4

得られたTi（チタン）-MWW触媒0. 0 1 0 gと、H₂ O₂ : 5重量%、水 : 4 7. 5重量%、t-ブタノール : 4 7. 5重量%溶液を調製した溶液を用い、実施例1と同様の手順で触媒評価試験を行った。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、

10 0. 3 0 9 mol · h⁻¹ · g⁻¹であった。

比較例2

比較例1で用いたTi（チタン）-MWW触媒を用いた以外、実施例2と同様に触媒評価試験を行った。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、0. 3 0 0 mol · h⁻¹ · g⁻¹であった。

15

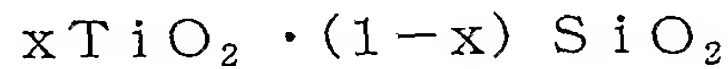
産業上の利用可能性

本発明により、酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する際に用いる触媒であって、従来知られている触媒と同等以上の活性をもちながら、より複雑な工程を必要とせず、安価に調製できるという優れた特徴を有するプロピレンオキサイド製造用触媒及び該触媒を用いるプロピレンオキサイドの製造方法を提供することができる。

20

請求の範囲

1. 下記に示す値のX線回折パターンを有し、かつ式



(式中xは0.0001～0.1の数値を表す。)で表されるチタノシリケート触媒の存在下

- 5 に過酸化物とプロピレンを反応させることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法。

X線回折パターン

(格子面間隔d/Å)

- 13.2 ± 0.6
12.3 ± 0.3
10 11.0 ± 0.3
9.0 ± 0.3
6.8 ± 0.3
3.9 ± 0.2
3.5 ± 0.1
15 3.4 ± 0.1

2. チタノシリケートがTi-MWW前駆体である請求項1記載の製造方法

3. チタノシリケートが水熱合成法により合成されたチタノシリケートである請求項1記載の製造方法。

4. 過酸化物が過酸化水素である請求項1記載の製造方法。

- 20 5. 溶媒にアルコールを用いる請求項4記載のプロピレンオキシドの製造方法。

6. 溶媒にt-ブタノールを用いる請求項5記載のプロピレンオキシドの製造方法。

図 1

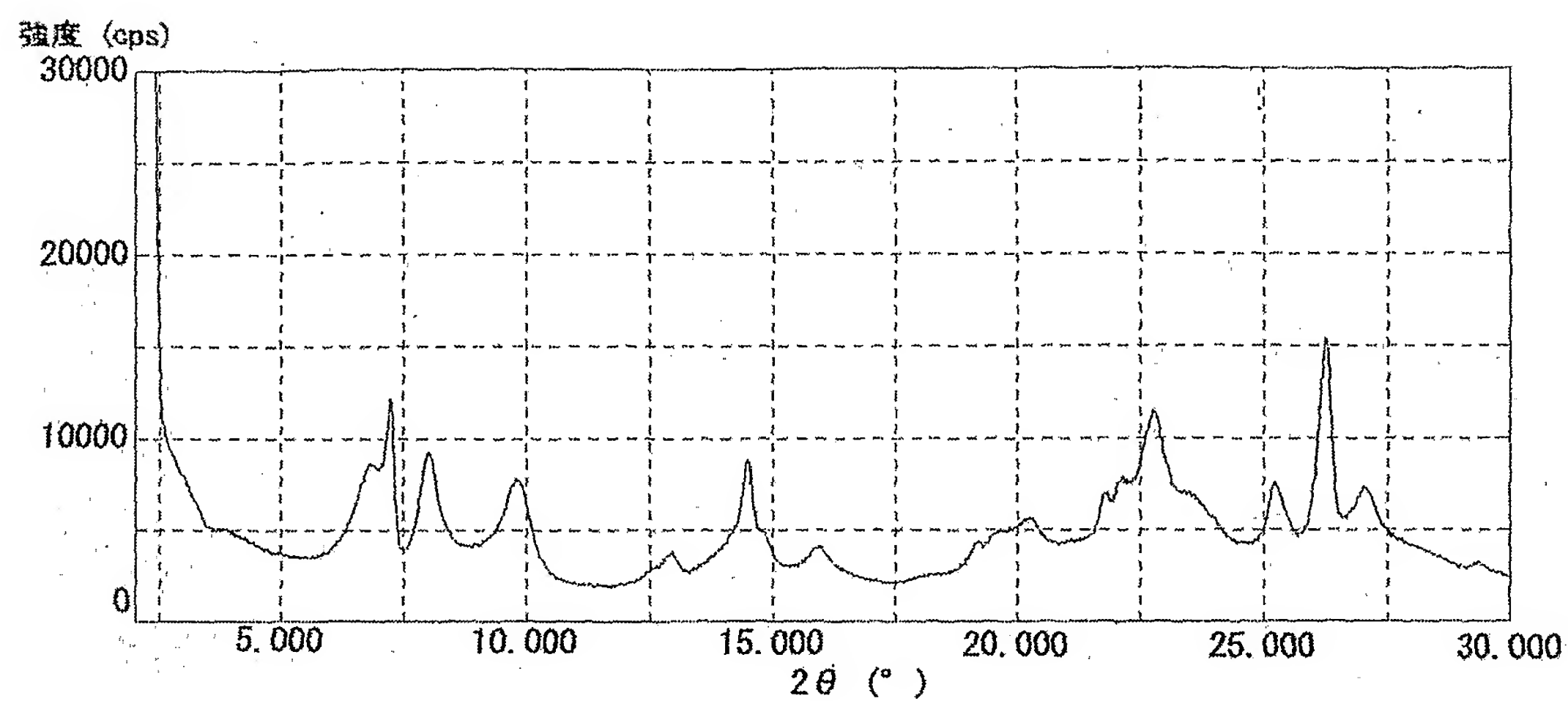
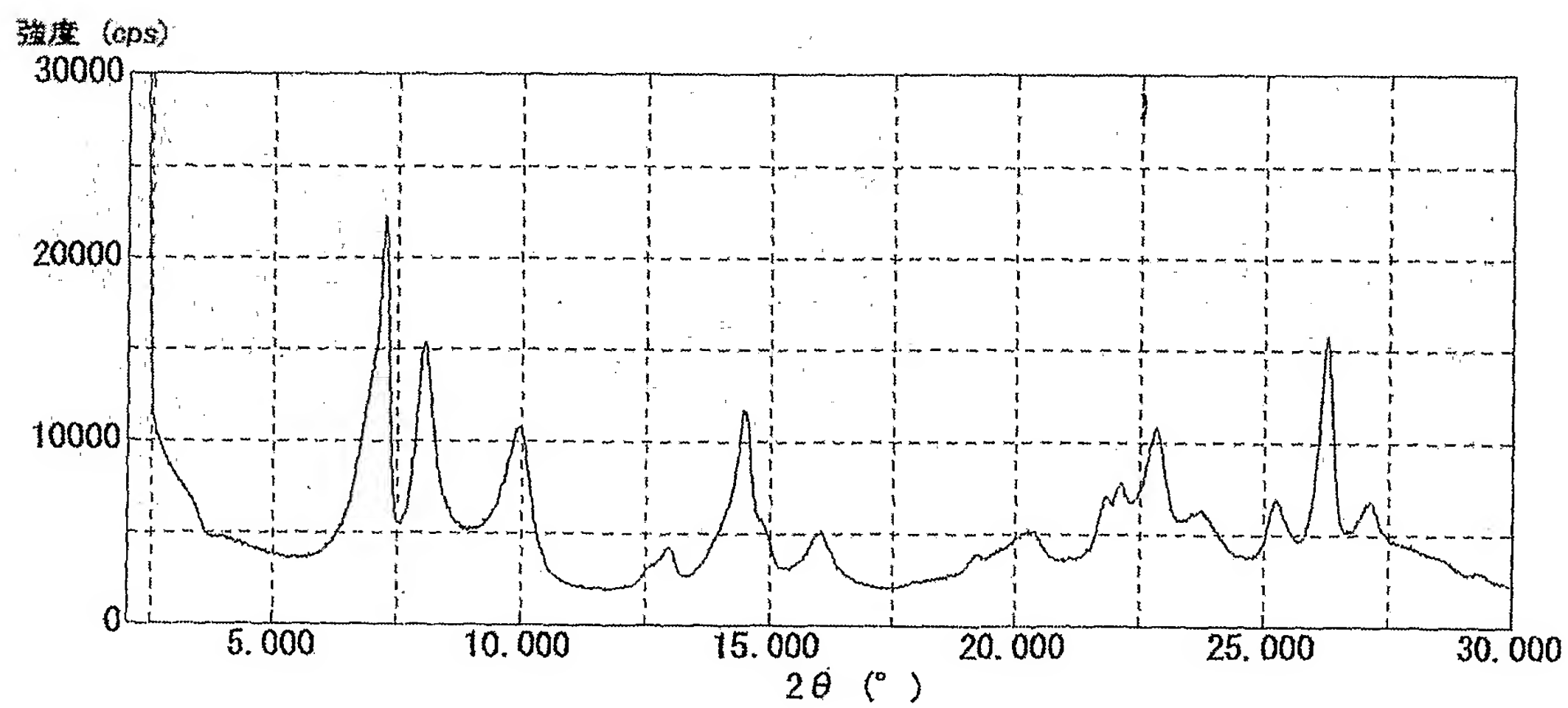


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D301/12, 301/14, 303/04, B01J29/89, C01B39/48, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D301/12, 301/14, 303/04, B01J29/89, C01B39/48, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-327581 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), & WO 2003/074506 A1 & EP 1489075 A1	1-6
A	JP 2003-327425 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 November, 2003 (19.11.03), & WO 2003-074422 A1 & EP 1485321 A1	1-6
A	JP 2002-102709 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 09 April, 2002 (09.04.02), & WO 2002/028774 A2 & US 2004/0034258 A1 & US 2003/0040649 A1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T”

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X”

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y”

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&”

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May, 2005 (19.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005597

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Fan, W. et al., A titanosilicate that in structurally analogous to an MWW-type lamellar precursor, Angew Chem Int Ed Engl., 2004 Jan., Vol.43, No.2, pages 236 to 240	1-6
A	Wu, P. et al., A Novel Titanosilicate with MWW Structure: II. Catalytic Properties in the Selective Oxidation of Alkenes, Journal of Catalysis, 2001, Vol.202, pages 245 to 255	1-6
A	Kure et al., "Ti-MWW no Chosei oyobi sono Ekiso Sanka Shokubai to shite no Tokuissei", Shokubai, 2001, Vol.43, pages 158 to 160	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D301/12, 301/14, 303/04, B01J29/89, C01B39/48, C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D301/12, 301/14, 303/04, B01J29/89, C01B39/48, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-327581 A (住友化学工業株式会社) 2003.11.19 & WO 2003/074506 A1 & EP 1489075 A1	1-6
A	JP 2003-327425 A (昭和電工株式会社) 2003.11.19 & WO 2003-074422 A1 & EP 1485321 A1	1-6
A	JP 2002-102709 A (昭和電工株式会社) 2002.04.09 & WO 2002/028774 A2 & US 2004/0034258 A1 & US 2003/0040649 A1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.05.2005

国際調査報告の発送日 07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

八原 由美子

4C

3437

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Fan, W., et al., A titanosilicate that is structurally analogous to an MWW-type lamellar precursor, Angew Chem Int Ed Engl. 2004 Jan, Vol. 43, No. 2, pp. 236-40	1-6
A	Wu, P., et al., A Novel Titanosilicate with MWW Structure: II. Catalytic Properties in the Selective Oxidation of Alkenes, Journal of Catalysis, 2001, Vol. 202, pp. 245-255	1-6
A	呉ら, Ti-MWW の調製及びその液相酸化触媒としての特異性, 触媒, 2001, Vol. 43, pp. 158-160	1-6